

Koordinationschemie

DOI: 10.1002/ange.200502489

Kann Acetylendithiolat als vierzähliger Brückenligand wirken?*

Wolfram W. Seidel,* Markus Schaffrath und Tania Pape

Acetylendithiolat ist ein kleiner, faszinierender Brückenligand. Die Koordinationschemie des vieratomigen Dianions, das sowohl potenziell vierzählig als auch ambident ist, wurde bisher nicht untersucht. Diese Lücke ist deshalb erstaunlich,

[*] Dr. W. W. Seidel, Dipl.-Chem. M. Schaffrath, T. Pape
Institut für Anorganische und Analytische Chemie
Westfälische Wilhelms-Universität Münster
Corrensstraße 36, 48149 Münster (Deutschland)
Fax: (+49) 251-833-3108
E-mail: seidelww@uni-muenster.de

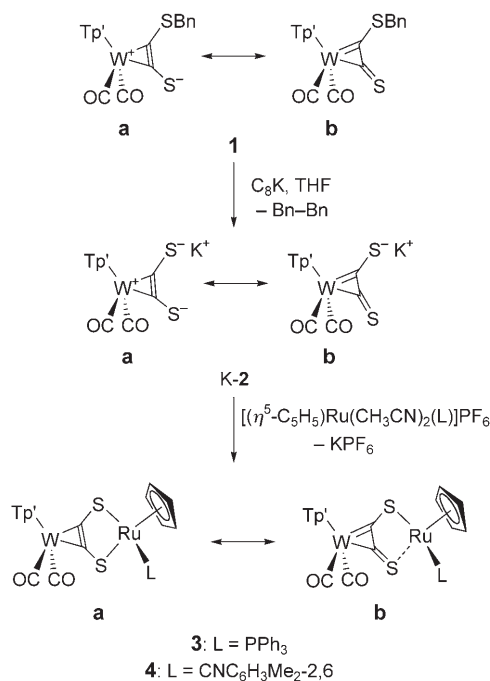
[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SE 890/2-3) gefördert. W.W.S. dankt Prof. F. E. Hahn für die großzügige Unterstützung, Dr. K. Bergander für die temperaturabhängigen NMR-Messungen und Dr. E. Bill (MPI Mülheim) für die Aufnahme des EPR-Spektrums.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.angewandte.de> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.

da eine η^2 -Koordination an der Dreifachbindung und die zusätzliche Koordination von Metallionen an den Schwefel-donoren eine einfache Verknüpfung von Werner-Komplexen mit metallorganischen Komplexbausteinen ermöglicht. Beide Bindungsoptionen sind getrennt mit Alkinthiolaten^[1] und Acetylendisulfiden^[2] bereits beschrieben worden. Das Zusammenspiel beider Bindungsmöglichkeiten in einem Dimetallkomplex mit Acetylendithiolat wirft jedoch die Frage auf, ob die Abwinkelung der Schwefelsubstituenten durch die Koordination der Dreifachbindung an ein Metallion ausreichend flexibel ist, um eine chelatartige Koordination beider Thiolat-Donoren an ein zweites Metallzentrum zu gestatten. Wir berichten hier über eine solche μ - η^2 -C,C'- η^2 -S,S'-Bindung von Acetylendithiolat.

Wir führten den Acetylendithiolat-Liganden kontrolliert in Metallkomplexe ein, indem wir zunächst stabile Alkin-komplexe mit Bis(benzylthio)acetylen synthetisierten und nachfolgend die Benzylgruppen im Komplex reduktiv entfernten. Über die Abspaltung einer Benzylgruppe am kationischen Komplex $[\text{Tp}'\text{W}(\text{CO})_2\{\eta^2\text{-(BnS)CC(SBn)}\}]^+$ (Tp' = Hydridotris(3,5-dimethylpyrazolyl)borat, Bn = Benzyl) unter Bildung des neutralen Thioalkin-Komplexes $[\text{Tp}'\text{W}(\text{CO})_2\{\eta^2\text{-(BnS)CC(S)}\}]$ (**1**) haben wir bereits berichtet.^[3] Nun haben wir gefunden, dass sich unter Erhalt der Komplex-topologie die zweite Benzylgruppe ebenfalls entfernen lässt (Schema 1). Die Reaktion von **1** mit einem Äquivalent C_8K in THF bei -78°C führt zur Bildung einer intensiv violetten Lösung. Beim Erwärmen auf Raumtemperatur entsteht eine braune Lösung, aus der wir $\text{K}[\text{Tp}'\text{W}(\text{CO})_2\{\eta^2\text{-(S)CC(S)}\}]$ (**K-2**) ausfällen konnten.

Die Identität von **K-2** wird durch ESI-Massenspektrometrie, IR-Spektroskopie und, im Besonderen, ^{13}C -NMR-Spektroskopie belegt. Die CO-Valenzschwingungen sind in **K-**



Schema 1. Synthese von **K-2**, **3** und **4**.

2 gegenüber **1** um 34 und 25 cm⁻¹ zu niedrigerer Energie verschoben. Die C_s-Symmetrie von **K-2** spiegelt sich im ¹³C-NMR-Spektrum wider, wobei die beiden Alkinsignale aufgrund der Rotation des Alkins am Metall^[4] erst bei -60°C zu beobachten sind. Die große Verschiebungsdifferenz (291 gegenüber 252 ppm) und die starke Tieffeldverschiebung einer der Resonanzen im Vergleich zu Referenzwerten für Wolfram(II)-Vierelektronendonator-Alkin-Komplexe (180–240 ppm^[4]) weisen auf den Beitrag der Resonanzstruktur **K-2b** mit einer Thio keto-Funktion hin.

Um die entscheidende Frage zu klären, ob **2**⁻ vorrangig als ein- oder zweizähniger Schwefelligand wirkt, haben wir **K-2** sowohl mit [(η⁵-C₅H₅)RuCl(PPh₃)₂] als auch mit [(η⁵-C₅H₅)Ru(PPh₃)(CH₃CN)₂](PF₆) umgesetzt. Überraschenderweise lieferten beide Reaktionen das gleiche blaue, neutrale Produkt **3**, das durch ein Singulett bei 55 ppm im ³¹P-NMR-Spektrum charakterisiert wird und CO-Streckschwingungen bei etwas höheren Wellenzahlen als **K-2** zeigt. Die Bestimmung der Molekülstruktur von **3** ergab, dass beide Schwefel-Donoren des Acetylendithiolats in [(Tp^W(CO)₂)(C₂S₂)(η⁵-C₅H₅)Ru(PPh₃)] (**3**) chelatisierend an das Rutheniumatom koordiniert sind, während die Alkin-Einheit durch die η²-Koordination am Wolfram stabilisiert wird (Abbildung 1).^[5]

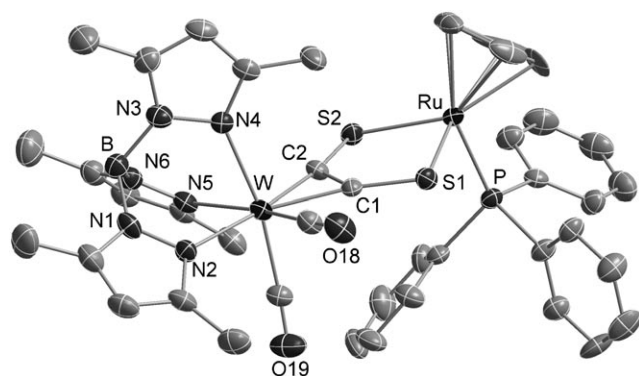


Abbildung 1. Struktur von **3** im Festkörper. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: W-C1 2.066(7), W-C2 2.049(6), C1-C2 1.391(9), C1-S1 1.665(7), C2-S2 1.677(7), Ru-S1 2.396(2), Ru-S2 2.369(2); C1-C2-S2 119.5(5), C2-C1-S1 127.5(5), S1-Ru-S2 85.5(1), Ru-S1-C1 101.3(2), Ru-S2-C2 105.2(2).

Die C1-C2-Bindung ist mit 1.391(9) Å deutlich aufgeweitert. Die Bindungswinkel C1-C2-S2 und C2-C1-S1 betragen 119.5° bzw. 127.5°, womit sie dem Idealwert von 120° für sp²-Kohlenstoffatome nahe kommen. Diese bemerkenswerte Abwinkelung der Schwefelsubstituenten am koordinierten Alkin ist die Folge eines starken Chelateffekts, denn in Alkin-Komplexen mit freien Substituenten werden deutlich größere Winkel gefunden: So betragen in **1** die entsprechenden C-C-S-Winkel 144.9° und 132.5°.^[3] Die Planarität des fünfgliedrigen Chelatrings mit einem spitzen S1-Ru-S2-Winkel (85.5°) wird an der Winkelsumme von 539° deutlich. Wie stark die Tendenz zur Bildung des Ru-S-C-C-S-Chelatrings ist, lässt sich daran ablesen, dass sogar ein Phosphan in [(η⁵-C₅H₅)Ru(PPh₃)₂Cl] substituiert wird. Die Abstände W-C1 und W-C2 sind im Rahmen der Fehlergrenzen ebenso gleich

wie C1-S1 und C2-S2, was der Resonanzstruktur **3a** entspricht. Auf einen Beitrag der Resonanzstruktur **3b** weisen jedoch der verglichen mit C1-C2-S2 auffällig größere C2-C1-S1-Winkel und der Unterschied in den Ru-S1- und Ru-S2-Bindungslängen hin (2.396(2) Å bzw. 2.369(2) Å).

Das Auftreten von jeweils zwei ¹³C-NMR-Resonanzen für die CO-Liganden und für die Alkin-Kohlenstoffatome in Lösung bei -60°C lässt sich durch die, auch im festen Zustand gefundene, parallele Ausrichtung eines CO-Liganden mit dem C1-C2-Vektor erklären. ¹H- und ¹³C-NMR-spektroskopische Untersuchungen bei verschiedenen Temperaturen verraten jedoch eine Pendelbewegung der {Tp^W(CO)₂}-Einheit um etwa 90° am Alkin, wobei die Alkin-Kohlenstoffatome und die CO-Liganden ununterscheidbar werden. Die Aktivierungsbarriere ΔG₂₉₈^{*} = 48.8 kJ mol⁻¹ für diesen Prozess wurde durch Linienformanalyse bestimmt. Die Ähnlichkeit der spektroskopischen Daten von **K-2** und **3** belegt, dass die Chelatisierung des Rutheniums durch beide Schwefeldonoren und die resultierende Winkelverzerrung am Alkin die η²-C,C'-Bindung zum Wolfram nur wenig beeinträchtigt.

Die Struktur des fünfgliedrigen Chelatrings in **3** erinnert an Dithiolen-Komplexe, in denen das Rückgrat durch Kohlenstoffs substituenten anstelle einer π-gebundenen Metallkomplex-Einheit stabilisiert wird. Ein typisches Merkmal der Dithiolen-Komplexe ist ihre Stabilität in mehreren Oxidationsstufen.^[6] Voltammetrische Messungen mit **3** zeigen entsprechend einen reversiblen Redoxprozess bei -250 mV gegen Fc/Fc⁺. Durch die stöchiometrische Oxidation von **3** mit [(η⁵-C₅H₅)₂Fe]PF₆ zum Komplex **3-PF₆** verschieben sich die Valenzschwingungen der Wolfram-gebundenen CO-Liganden merklich zu höheren Wellenzahlen (Δν̄ = 55 und 59 cm⁻¹). Das EPR-Spektrum von **3-PF₆** in gefrorener CH₂Cl₂/THF-Lösung (Abbildung 2) zeigt dagegen eine starke Hyperfeinkopplung zum Phosphor (43 bis 70 G). Diese Beobachtung weist auf ein vorrangig am Ruthenium lokalisiertes SOMO hin.^[7]

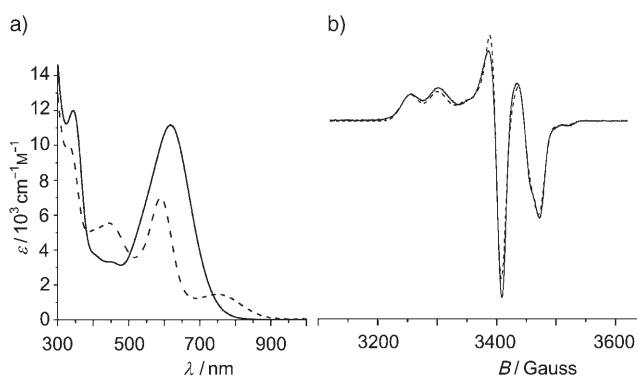
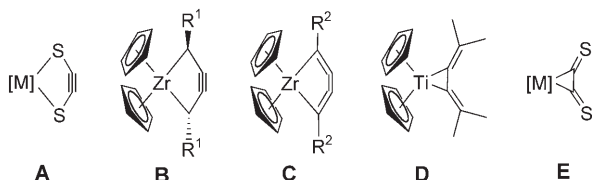


Abbildung 2. a) UV/Vis-Spektren von **3** (—) und **3-PF₆** (----) in CH₂Cl₂; b) X-Band-EPR-Spektrum von **3-PF₆** in gefrorener CH₂Cl₂/THF-Lösung (experimentell: —, berechnet: ----).

Um die Auswirkung der Oxidation auf beide Metallatome zu vergleichen, wurde auch das Rutheniumatom mit einer IR-Sonde ausgestattet. Dafür wurde der Phosphanligand in **3**

gegen 2,6-Dimethylphenylisocyanid in **4** ausgetauscht. Bemerkenswerterweise erhöhte sich durch die Oxidation von **4** zu **4⁺** die Streckschwingungsfrequenz nicht nur für die Wolfram-gebundenen CO-Liganden, sondern auch für das Isocyanid am Rutheniumatom ($\Delta\tilde{\nu} = 88 \text{ cm}^{-1}$). Folglich beeinflusst die Einelektronenoxidation beide Metallzentren in vergleichbarem Ausmaß, sodass auf ein stark delocalisiertes HOMO für **3** und **4** geschlossen werden kann. Ein Vergleich der UV/Vis-Spektren von **3** und **3⁺** (Abbildung 2) bestätigt die erwartete hypsochrome Verschiebung der Charge-Transfer-Banden als Folge der Oxidation. Die Änderung im Verhältnis der Extinktionskoeffizienten weist dagegen auf Unterschiede in der elektronischen Struktur hin. Die zusätzliche niederenergetische Bande bei 758 nm im UV/Vis-Spektrum von **3⁺** lässt sich als Intervallenz-Übergang in das SOMO am Ruthenium interpretieren.^[8]

Die Bejahung der Titelfrage wirft ein weiteres interessantes Problem auf: Kann Acetylendithiolat auch ohne Koordination an der Dreifachbindung als Dithiolat-Chelatligand wirken? Alkinkomplexe von Acetylendithiolat stehen über einen Zweielektronentransfer in Beziehung mit Ethendithion-Komplexen (**E**, Schema 2). Der fließende Übergang



Schema 2. Koordinationsweisen von C_2X_2 -Liganden; $\text{X} = \text{S}, \text{CR}_n\text{H}_{2-n}, \text{CR}$.

zwischen der Thiolat- und der Thionformulierung ist in den hier beschriebenen Komplexen offensichtlich. Die paradox anmutende Idee eines Acetylendithiolat-Chelatliganden ohne Koordination an der Dreifachbindung ist in **A** skizziert. Eine **A/E** entsprechende Bindungsisomerie ist für auf Kohlenstoff basierende Ligandensysteme durch die Isolierung so ungewöhnlicher Verbindungen wie Zirconacyclopent-3-ine **B**,^[9] Zirconacyclocumulene **C**^[10] und das Titana[3]radialen **D**^[11] bereits festgestellt worden.

Wir haben einen einfachen Zugang zu $\eta^2\text{-C,C'}$ -Acetylendithiolat-Komplexen entwickelt und den ersten Heterodimetallkomplex mit Acetylendithiolat als $\eta^2\text{-C,C'}$ - $\eta^2\text{-S,S'}$ -Brückenligand vollständig charakterisiert. Weitere Untersuchungen sind notwendig, um eine allgemeine Anwendbarkeit von Alkinkomplexen des Acetylendithiolats als Dithiolat-Chelatliganden zu prüfen.

Experimentelles

K-2: Bei -78°C wurde C_8K (68 mg, 0.5 mmol) zu einer Lösung von **1** (300 mg, 0.42 mmol) in THF (10 mL) gegeben, wobei eine intensiv violette Lösung entstand. Nach 12 Stunden Rühren bei Raumtemperatur wurde die braune Lösung durch Celite filtriert und mit *n*-Hexan (60 mL) überschichtet. Über ca. 12 Stunden bildete sich ein

brauner Niederschlag von **K-2** (42 %), das isoliert und ohne weitere Reinigung verwendet wurde.

3: $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{RuCl}(\text{PPh}_3)_2]$ (218 mg, 0.3 mmol) wurde zu einer Lösung von **K-2** (200 mg, 0.3 mmol) in THF (30 mL) gegeben. Die bei Raumtemperatur grüne Lösung änderte beim Erhitzen unter Rückfluss ihre Farbe im Verlauf von 12 Stunden nach Blau. Komplex **3** (80 mg, 25 %) wurde durch eine chromatographische Reinigung an SiO_2 mit Toluol als Eluent isoliert. Die Kristallisation gelang durch Gasphasendiffusion von *n*-Hexan in eine THF-Lösung von **3**. C,H,N-Analyse (%) ber. für $\text{C}_{42}\text{H}_{42}\text{BN}_6\text{O}_2\text{PRuS}_2\text{W}$: C 47.88, H 4.02, N 7.98; gef.: C 47.85, H 4.19, N 7.85. **3** wurde alternativ mit $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ru}(\text{PPh}_3)(\text{CH}_3\text{CN})_2]\text{PF}_6$ nach 12-stündiger Reaktion in THF bei Raumtemperatur erhalten.

4 wurde analog zu **3** mit $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ru}(\text{CNC}_6\text{H}_3\text{Me}_2\text{-2,6})\text{CH}_3\text{CN})_2]\text{PF}_6$ nach 12-stündiger Reaktion in THF bei Raumtemperatur erhalten. C,H,N-Analyse (%) ber. für $\text{C}_{33}\text{H}_{36}\text{BN}_7\text{O}_2\text{RuS}_2\text{W}$: C 42.96, H 3.93, N 10.63; gef.: C 43.07, H 4.05, N 10.53.

3-PF₆: Eine Lösung von **3** (42 mg, 0.04 mmol) in CH_2Cl_2 (10 mL) wurde mit $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}]\text{PF}_6$ (13 mg, 0.04 mmol) versetzt. Nach 30 Minuten wurde das Lösungsmittel im Vakuum verdampft und das Produkt zum Entfernen von Ferrocen mit Et_2O gewaschen. **3-PF₆** wurde in Form violetter Nadeln durch Gasphasendiffusion von Et_2O in eine CH_2Cl_2 -Lösung kristallisiert. **4-PF₆** wurde ausgehend von **4** (37 mg, 0.04 mmol) analog erhalten.

Die spektroskopischen Daten zu **K-2**, **3**, **4**, **3-PF₆** und **4-PF₆** finden sich in den Hintergrundinformationen.

Eingegangen am 17. Juli 2005

Online veröffentlicht am 4. November 2005

Stichwörter: Alkinliganden · Brückenliganden · Koordinationschemie · S-Liganden · Strukturaufklärung

- [1] a) T.-Y. Lee, A. Mayr, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 10300; b) A. F. Hill, J. M. Malget, A. J. P. White, D. J. Williams, *Chem. Commun.* **1996**, 721; c) W. Weigand, *Z. Naturforsch. B* **1991**, *46*, 1333; d) H. Sugiyama, Y. Hayashi, H. Kawaguchi, K. Tatsumi, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 6773; e) I. Ara, E. Delgado, J. Fornies, E. Hernandez, E. Lalinde, N. Mansilla, M. T. Moreno, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1998**, 3199; f) Y. Sunada, Y. Hayashi, H. Kawaguchi, K. Tatsumi, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 7072.
- [2] a) J. A. Connor, G. A. Hudson, *J. Organomet. Chem.* **1978**, *160*, 159; b) D. C. Miller, R. J. Angelici, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *394*, 235; c) D. C. Miller, R. J. Angelici, *Organometallics* **1990**, *9*, 79; d) C. Benisch, R. Gleiter, T. H. Staeb, B. Nuber, T. Oeser, H. Pritzkow, F. Rominger, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *641*, 102.
- [3] W. Seidel, M. D. Ibarra Arias, M. Schaffrath, K. Bergander, *Dalton Trans.* **2004**, 2053.
- [4] J. L. Templeton, *Adv. Organomet. Chem.* **1989**, *29*, 1.
- [5] Kristallstrukturdaten von **3-2THF**: $\text{C}_{50}\text{H}_{58}\text{BN}_6\text{O}_4\text{PRuS}_2\text{W}$, $M_r = 1197.84$, monoklin, $P2(1)/c$, $a = 10.1737(12)$, $b = 19.978(2)$, $c = 24.820(3)$ Å, $\beta = 99.557(3)^\circ$, $V = 4974.6(10)$ Å³, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.599 \text{ g cm}^{-3}$, $T = 173(2)$ K, $2\theta_{\text{max}} = 50^\circ$, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 2.78 \text{ mm}^{-1}$; von 39691 gesammelten Reflexen waren 8738 unabhängig, 7329 wurden beobachtet ($R_{\text{int}} = 0.0622$); endgültige R -Werte: $R1 = 0.0506$ ($I > 2\sigma(I)$), $wR2 = 0.1004$ (beobachtete Daten). CCDC-278210 enthält die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos beim Cambridge Crystallographic Data Centre über www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif erhältlich.
- [6] K. Wang, *Prog. Inorg. Chem.* **2004**, *52*, 267.
- [7] M. P. Castellani, N. G. Connelly, R. D. Pike, A. L. Rieger, P. H. Rieger, *Organometallics* **1997**, *16*, 4369; siehe auch die Hintergrundinformationen.
- [8] C. Creutz, *Prog. Inorg. Chem.* **1983**, *30*, 1.

- [9] a) N. Suzuki, M. Nishiura, Y. Wakatsuki, *Science* **2002**, 295, 660;
b) N. Suzuki, N. Aihara, H. Takahara, T. Watanabe, M. Iwasaki,
M. Saburi, D. Hashizume, T. Chihara, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**,
126, 60.
- [10] a) P.-M. Pellny, F. G. Kirchbauer, V. V. Burlakov, W. Baumann,
A. Spannenberg, U. Rosenthal, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121,
8313; b) U. Rosenthal, *Angew. Chem.* **2004**, 116, 3972; *Angew.*
Chem. Int. Ed. **2004**, 43, 3882.
- [11] A. Maercker, A. Groos, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 216; *Angew.*
Chem. Int. Ed. Engl. **1996**, 35, 210.